

DERWENT-ACC-NO: 2002-125242

DERWENT-WEEK: 200305

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Contamination prevention method of base material for cleaning gas, involves passing preset adsorbent into clean room containing base material

PATENT-ASSIGNEE: EBARA CORP [EBAR]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0284003 (October 25, 1994) , 2000JP-0245200 (October 25, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC JP 2001118761 A H01L 021/02	April 27, 2001	N/A	009

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001118761A 1994	Div ex	1994JP-0284003	October 25,
JP2001118761A 1994	N/A	2000JP-0245200	October 25,

INT-CL (IPC): B01D053/04, F24F007/06 , H01L021/02

RELATED-ACC-NO: 1996-281288

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001118761A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A base material is installed in a stocker which can be closed and opened, which is provided in clean room. The gas in the stocker is passed by the fan. An adsorbent such as ion exchange fiber, silicon gel and zeolite, molecular sieve, alumina, diatomaceous earth, activated carbon, glass or a fluorine compound is passed into the room. The ionic gas component and non-methane hydrocarbon in the substrate are removed.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the apparatus for cleaning gas.

USE - For cleaning gas.

ADVANTAGE - Microparticles are removed completely from the base material. Durability of the adsorbent is increased. Contamination prevention is performed effectively.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: CONTAMINATE PREVENT METHOD BASE MATERIAL CLEAN GAS PASS PRESET ADSORB CLEAN ROOM CONTAIN BASE MATERIAL

DERWENT-CLASS: J01 L03 Q74 U11

CPI-CODES: J01-E03C; L04-D10;

EPI-CODES: U11-C15B1;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1544U; 1669U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-038519

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-093870

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-118761

(P2001-118761A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 L 21/02
B 01 D 53/04
F 24 F 7/06

識別記号

F I
H 01 L 21/02
B 01 D 53/04
F 24 F 7/06

テマコード(参考)
D
Z
C

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全9頁)

(21)出願番号

特願2000-245200(P2000-245200)

(62)分割の表示

特願平6-284003の分割

(22)出願日

平成6年10月25日(1994.10.25)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 藤井 敏昭

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 鈴木 作

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 藤原 邦夫

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内

(74)代理人 100096415

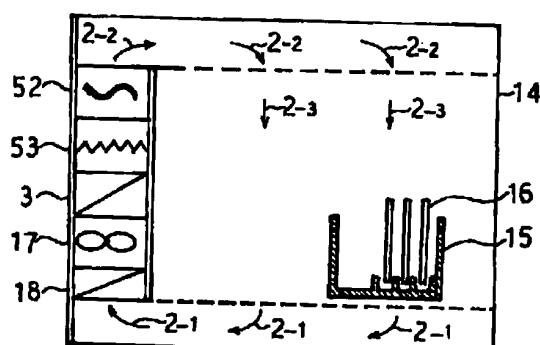
弁理士 松田 大

(54)【発明の名称】 清浄気体の調製方法及び装置

(57)【要約】

【課題】 基材及び基板表面に汚染をもたらすイオン性ガス及び接触角を増大させるガス状汚染物質の濃度が低い清浄気体を調製する方法及び装置を提供する。

【解決手段】 基材又は基板の表面の汚染を防止する方法において、基材又は基板をクリーンルームに設置された開閉可能なストッカ14に収容し、該ストッカ内の気体をファン17により流して、イオン交換繊維3と、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミニナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材52、53とを通させて、該気体からイオン性ガス成分と非メタン炭化水素を除去した後、該気体を除塵手段を通過させて該気体から微粒子を除去した後、該基材又は基板近傍に流すこととしたものであり、前記ファンは、所定時間毎に作動し、前記イオン交換繊維は、直径が5~200ミクロンとすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材又は基板の表面の汚染を防止する方法において、基材又は基板をクリーンルームに設置された開閉可能なストッカに収容し、該ストッカ内の気体をファンにより流して、イオン交換繊維と、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材とを通過させて、該気体からイオン性ガス成分と非メタン炭化水素を除去した後、該気体を除塵手段を通過させて該気体から微粒子を除去した後、該基材又は基板近傍に流すことを特徴とする基材又は基板表面の汚染を防止する方法。

【請求項2】 基材又は基板の表面の汚染を防止する方法において、基材又は基板をクリーンルームに設置された開閉可能なストッカに収容し、該ストッカ内に基材又は基板を収容している室又は区域の気体をファンにより吸引し、イオン交換繊維と、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材とを通過させて、該気体からイオン性ガス成分と非メタン炭化水素を除去した後、該気体を除塵手段を通過させて該気体から微粒子を除去した後、該基材又は基板の収容室又は区域に戻すことを特徴とする基材又は基板表面の汚染を防止する方法。

【請求項3】 前記ファンは、所定時間毎に作動することを特徴とする請求項1又は2記載の基材又は基板の表面の汚染を防止する方法。

【請求項4】 前記イオン交換繊維は、直徑が5～200ミクロンであることを特徴とする請求項1又は2記載の基材又は基板の表面の汚染を防止する方法。

【請求項5】 基材又は基板の表面の汚染を防止する装置であって、クリーンルーム内に設置された基材又は基板を収容する開閉可能なストッカと、該ストッカ内の気体を流すファンと、該ファンによって流される気体を通して、少なくともイオン交換繊維を用いたイオン性ガス成分の除去手段と、該ファンによって流される気体を通して、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材を用いた非メタン炭化水素の除去手段、及び除塵性能を有する微粒子除去手段とを備えたことを特徴とする基材又は基板の表面の汚染を防止する装置。

【請求項6】 前記ファンは、所定時間毎に作動することを特徴とする請求項5記載の基材又は基板の表面の汚染を防止する装置。

【請求項7】 前記イオン交換繊維は、直徑が5～200ミクロンであることを特徴とする請求項5記載の基材又は基板の表面の汚染を防止する装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気体の清浄化に係り、特に、半導体製造や液晶製造などの先端産業における原材料、半製品、製品の基材や基板表面の汚染を防止するための清浄気体を調製する方法と装置に関する。本発明の適用分野は例えば、(1)半導体製造工程におけるウエハの汚染防止、(2)液晶製造工程におけるガラス基板の汚染防止、(3)精密機械製造工程における基材の汚染防止、である。本発明の汚染防止方法及び装置の適用箇所の例としては、半導体製造工場、液晶製造工場、精密機械製造工場などにおけるクリーンルーム内の空間、例えば安全キャビネット、クリーンボックス、貴重品の保管庫、ウエハ保管庫、貴重品の密閉搬送空間、各種気体の存在下あるいは減圧下や真空中でのクリーンな密閉空間、搬送空間、洗浄装置への供給気体を含む空間、エアーナイフ用供給空気を含む空間、がある。

【0002】

【従来の技術】従来の技術を、半導体製造工場におけるクリーンルームの空気清浄を例にとり、以下説明する。従来、クリーンルームにおいては、微粒子(粒子状物質)や、自動車の排気ガスなどに起因する空気中のメタン以外の極低濃度の炭化水素(HC)などのガス状物質が汚染物質として問題となっていた。特に、HCはガス状汚染物質として通常の空気(室内空気及び外気)中の極低濃度のものが汚染をもたらすので、除去する必要がある。また、クリーンルームにおける作業で生じる各種の溶剤(アルコール、ケトン類など)も汚染物質として問題となる。すなわち、上述の汚染物質(微粒子及びガス状汚染物質)がウエハ、半製品、製品の基板表面へ沈着すれば基板表面が破損しやすくなり、半導体製品の生産性(歩留り)を低下させる原因となるため、該汚染物質の除去が必要であった。

【0003】上記の汚染物質による汚染の程度を表わす指標として、基材又は基板表面上の接触角が用いられている。通常のクリーンルーム内ではHCが通常の空气中濃度レベルで接触角を増大させるガス状汚染物質であり、これについては、本発明者らは既に提案している(特開平5-157284号、特開平6-324号各公報)。ここで、接触角とは水によるぬれの接触角のことであり、基板表面の汚染の程度を示すものである。すなわち、基板表面に疎水性(油性)の汚染物質が付着すると、その表面は水をはじき返してぬれにくくなる。すると基板表面と水滴との接触角は大きくなる。従って接触角が大きいと汚染度が高く、逆に接触角が小さいと汚染度が低い。

【0004】従来のクリーンルームの空気を浄化する方法あるいはそのための装置には、大別して、(1)機械的ろ過方法(HEPAフィルターなど)、(2)静電的に微粒子の捕集を行う、高電圧による荷電あるいは導電性フィルターによるろ過方式(HESAフィルターなど)、がある。これらの方法は、いずれも微粒子の除去

3
を目的としており、メタン以外の炭化水素(HC)のような、接触角を増大させるガス状の汚染物質の除去に対しては効果がない。ガス状の汚染物質であるHCの除去法としては、燃焼分解法、O₃分解法などが知られている。しかし、これらの方法は、クリーンルームへの導入空気中に含有する極低濃度のHCの除去には効果がない。

【0005】一方、本発明者らは、基材又は基板表面の汚染を防止する方法及び装置として、上記接触角の増大を防止するために吸着材や吸収材などを用いる方法及び装置を、すでに提案した(特開平5-157284号、特開平6-324号各公報)。これらの方法及び装置は適用分野によっては有効であるが、更に実用性を増すために一層の改善を行う必要がある。すなわち、従来は上記のようにガス状汚染物質として、接触角を増加させる物質(主にHC)を対象に制御を行えば良かった。ところが、近年急激な技術の発展により、例えば、半導体や液晶分野で、接触角を増加させる物質に加えて、従来通常の空気中に存在する濃度レベルでは全く問題となっていたなかったイオン性ガスも制御する必要が生じてきた。例えば、イオン性ガスとしてのアンモニアはアンモニウム塩を生成し、基板にアタックすることから問題になってきた。また、アミンはウエハ上でシリコンオキシナイトライトなどを生成し、欠陥の原因となることから問題になってきた。

【0006】イオン性ガスには、アンモニア、アミン、塩化水素(HCl)、窒素酸化物(NO_x)フッ酸(HF)、硫黄酸化物(SO_x)などがあり、これらの除去法としては、適宜のアルカリ性物質や酸性物質を用いた中和反応や酸化反応を利用する方法などが知られている。しかし、これらの方法は、やはり成分濃度がクリーンルームへの導入空気中に含有するような極低濃度の場合には、効果が少ない。これらのイオン性ガスは、通常の空気中濃度レベルでは従来の接触角で表わす表面汚染の指標では検知できない。このため、イオン性ガスに係る汚染がある場合、製品の歩留りが大きく悪かった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、半導体や液晶などの先端産業における製品の生産性を向上させるためには、粒子状物質、イオン性ガス及び接触角を増大させるガス状汚染物質を十分に除去する必要がある。特に、近年の急速な製品の高級化(技術の進展)により、従来低濃度のために余り問題とならなかったイオン性ガスも、同時に除去する必要性ができた。例えば、アンモニアを例に説明すると、アンモニアは外気に20~100ppb程度存在し、クリーンルームにおけるHEPAフィルターでは、このようなイオン性ガスの除去はほとんど困難であることから、クリーンルーム中にも同様に20~100ppbが存在していた。このような濃度のアンモニアは、従来特に影響しなく問題とならなかっ

たが、最近の技術の発展で、イオン性ガスとして20~100ppb程度でも影響し得ることが明らかとなり、その除去の必要性がでてきた。

【0008】すなわち、従来汚染物質としては微粒子とHCが特に注目されてきたが、最近、急激な技術発展、先端産業における製品の高級化により、従来ほとんど問題とならなかったイオン性ガスの制御の必要ができた。このうち、微粒子は、周知のフィルタ(HEPA、ULPA)方式や、本発明者らが先に提案した光電子を用いる方法で、容易に効果的に除去ができる(例、特公平3-5859号、特開平4-171061号、特公平6-34941号各公報)。そこで、本発明は、基材及び基板表面に汚染をもたらすイオン性ガス及び接触角を増大させるガス状汚染物質の濃度が十分に低い清浄気体を調製する方法及び装置を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明では、基材又は基板の表面の汚染を防止する方法において、基材又は基板をクリーンルームに設置された開閉可能なストッカに収容し、該ストッカ内の気体をファンにより流して、イオン交換繊維と、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材とを通過させて、該気体からイオン性ガス成分と非メタン炭化水素を除去した後、該気体を除塵手段を通過させて該気体から微粒子を除去した後、該基材又は基板近傍に流すことを特徴とする基材又は基板表面の汚染を防止する方法としたものである。また、本発明は、基材又は基板の表面の汚染を防止する方法において、基材又は基板をクリーンルームに設置された開閉可能なストッカに収容し、該ストッカ内に基材又は基板を収容している室又は区域の気体をファンにより吸引し、イオン交換繊維と、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材とを通過させて、該気体からイオン性ガス成分と非メタン炭化水素を除去した後、該気体を除塵手段を通過させて該気体から微粒子を除去した後、該基材又は基板の収容室又は区域に戻すことを特徴とする基材又は基板表面の汚染を防止する方法としたものである。さらに、

本発明では、基材又は基板の表面の汚染を防止する装置であって、クリーンルーム内に設置された基材又は基板を収容する開閉可能なストッカと、該ストッカ内の気体を流すファンと、該ファンによって流される気体を通して、少なくともイオン交換繊維を用いたイオン性ガス成分の除去手段と、該ファンによって流される気体を通す、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス又はフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材を用いた非メタン炭化水素の除去手段、及び除塵性能を有する微粒子除去手

段とを備えたことを特徴とする基材又は基板の表面の汚染を防止する装置としたものである。上記方法又は装置において、ファンは、所定時間毎に作動することができる、また、前記イオン交換繊維は、直径が5～200ミクロンとすることができます。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明の各構成要件について説明する。本発明は、前段のイオン性ガス（イオン性のガス状物質）の捕集・除去を行う第1グループの捕集材と、後段の接触角の増加をもたらす非イオン性のガス状物質として非メタン炭化水素（HC）の捕集・除去を行う第2グループの捕集材とを用いる。先ず、前段の第1グループのイオン性ガスの捕集のためのイオン交換繊維（フィルタ）について述べる。イオン交換繊維（フィルタ）は、イオン性ガスが捕集・除去できるものであれば何れでも使用できる。イオン性ガスとしては、例えばアルカリ性ガスではアンモニア、アミン類、酸性ガスでは、NO_x、SO_x、HC1、HF、他のものとしてNa、Cl、Ba、Mn、Zn、Al、Sn、SiF₄、BF₃などがある。これらは、通常無機物であり、後段の接触角を増加させる非メタン炭化水素は通常有機物であることから、両者は夫々無機物と有機物として大別できる。

【0011】本発明の特徴は、イオン交換繊維を用い最近技術の発展により急に問題となってきたイオン性ガスを、前段で5ppb以下、好ましくは1ppb以下まで除去することである。例えば、アンモニアの例で説明すると、クリーンルーム中には通常外気のアンモニアがそのまま導入され、20～100ppb程度存在するといわれている。最近この程度の濃度でも、先端産業の製品、半製品に影響を及ぼすようになってきたため、この成分をイオン交換繊維で効果的に除去するものである。イオン交換繊維について説明すると、これは天然繊維もしくは合成繊維又は、これらの混合体等の支持体表面に陽イオン交換体もしくは陰イオン交換体、又は陽イオン交換基と陰イオン交換基を併有するイオン交換体を支持させたものであり、その方法としては繊維状の支持体に直接支持させてもよく、織物状、編物状または植毛状の形態にしたのち、これに支持させることもできる。いずれにしても最終的にイオン交換体を支持した繊維となつていればよい。

【0012】本発明に用いる、イオン交換繊維の製法として、グラフト重合特に放射線グラフト重合法を利用して製造したイオン交換繊維が好適である。種々の材質及び形状の素材を利用することができるからである。さて、前記天然繊維としては羊毛、絹等が適用でき、合成繊維として炭化水素系重合体を素材とするもの、含フッ素系重合体を素材とするもの、あるいはポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、セルロース、酢酸セルロースなどが適用できる。

前記炭化水素系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブテン等の脂肪族系重合体、ポリスチレン、ポリα-メチルスチレン等の芳香族系重合体、ポリビニルシクロヘキサン等の脂環式系重合体あるいはこれらの共重合体が用いられる。また、前記含フッ素系重合体としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-四フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体等が用いられる。

【0013】いずれにしても、前記支持体としてはガス流との接触面積が大きく、抵抗が小さい形状で、容易にグラフト化が行え、機械的強度が大で、繊維くずの脱落、発生や熱の影響が少なく酸、アルカリや溶剤の影響が少ない材料であれば良く、使用用途、経済性、効果等を考慮して適宜に選択出来るが通常、ポリエチレンが一般的でありポリエチレンやポリエチレンとポリプロピレンとの複合体が特に好ましい。次に、前記イオン交換体としては、特に限定されることなく種々の陽イオン交換体又は陰イオン交換体が使用できる。例えば、カチオン交換の場合を例にとると、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などの陽イオン交換基含有体、第一級～第三級アミノ基、第四アンモニウム基などの陰イオン交換基含有体、あるいは上記陽及び陰両者のイオン交換基を併有するイオン交換体が挙げられる。

【0014】具体的には、前記繊維上に例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルベンゼンスルホン酸、スチレン、ハロメチルスチレン、アシルオキシスチレン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレン等のスチレン化合物、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルイミダゾール、アクリロニトリルをグラフト重合させた後、必要に応じ硫酸、クロルスルホン酸、スルホン酸などを反応させることにより陽又は陰イオン交換基を有する繊維状イオン交換体が得られる。また、これらのモノマーはジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ブタジエン、エチレングリコール、ジビニルエーテル、エチレングリコールジメタクリレート、などの2個以上の2重結合を有するモノマーの共存下に繊維上にグラフト重合させてもよい。この様にして、イオン交換繊維が製造される。イオン交換繊維の直径は、1～1000μm、好ましくは5～200μmであり、繊維の種類、用途等で適宜決めることができる。

【0015】これらのイオン交換繊維の内、陽イオン交換基と陰イオン交換基の用い方は、対象処理気体中の被除去成分の種類や濃度によって決めることができる。例えば被除去成分を予め測定・評価し、それに見合うイオン交換繊維の種類と量を用いれば良い。アルカリ性ガスを除去したい場合は、陽イオン交換基（カチオン交換体）を有するもの、また、酸性ガスを除去したい場合は

陰イオン交換基（アミニン交換体）を有するもの、また両者の混合ガスでは陽と陰の両方の交換基を有する繊維を用いることができる。イオン交換繊維への気体の流し方として、フィルタ状イオン交換繊維に直交して流すと、効果的である。また、イオン交換繊維は通常のクリーンルーム中の水分（40～60RH%）濃度でも効果的であることから、処理ガスをそのまま導入することができる。

【0016】イオン交換繊維を前段に取付ける理由として、（1）上記のごとく処理ガスをそのまま導入することができること（比較として後段の吸着材は、水分の影響を受けることから、その前に除湿が必要）、（2）イオン交換繊維は非定常時に粒子状物質が流出する可能性があること（万一、流出があっても後段で捕集できる）。（3）後段の吸着材は、イオン性ガスも一部捕集する可能性があり、この場合後段の吸着材の寿命は短くなること、などがある。イオン交換繊維への気体を流す流速は、予備試験を行い適宜に決めることができるが、該繊維は除去速度が早いので、通常SVとして、1000～10万（h⁻¹）程度で用いることができる。イオン交換繊維は本発明者らが先に提案したように、放射線グラフト重合で製造したもの用いると、特に効果が高いので好ましく、適宜用いることができる。

【0017】放射線グラフト重合により製造されたイオン交換フィルタ（繊維）は、前記支持体への照射が奥部まで均一になされるため、イオン交換体（アミニオン又は／及びカチオン交換体）が広い面積（高密度に付加）に、しっかりと（強固）と付加されるので、交換容量が大きくなり、かつ低濃度粒子や低濃度汚染ガスなどの汚染物が、早い速度で高効率に除去できる効果があり、実用的に有効である。また、放射線グラフト重合による製造は、製品に近い形状でできること、室温でできること、気相でできること、グラフト率大にできること、不純物の少ない吸着フィルタができることなどの利点がある。このため、次のような特徴を有する。

① 放射線照射によるグラフト重合で製造したイオン交換繊維には、イオン交換体（吸着機能の部分）が均一に多く付加（付加密度が高い）するので吸着速度が早く、かつ吸着量が多い。

② 特に、アンモニア、アミン系の成分の捕集に優れている。

③ 圧力損失が少ない。

【0018】次に、後段で用いる第2グループの捕集材である接触角増加をもたらすHCの捕集・除去について述べる。接触角を増加させるガス状有害成分を除去するためには、接触角を増大させるこれら成分を吸着する材料を用いる。通常、非メタン炭化水素は、通常の空気（室内空気及び外気）中の濃度で汚染をもたらす。また種々の非メタン炭化水素のうち、接触角を増大させる成分は基材の種類（ウエハ、ガラス材など）や基板上の薄

膜の種類・性状によって異なると考えられる。本発明者は銳意検討した結果、非メタン炭化水素を指標として、これを0.2ppm以下、好ましくは0.1ppm以下まで除去すれば効果的であることを発見した。

【0019】吸着材としては、活性炭、珪藻土、シリカゲル、合成ゼオライト、天然ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、ガラス、フッ素化合物、高分子化合物（例えば、ステレン系重合体、ステレン-ジビニルベンゼン共重合体）、金属などを用いることができる。ガラス材としては、酸化物ガラス系、例えばケイ酸塩ガラス、リン酸塩ガラスが一般的である。ケイ酸塩ガラスとしては特にホウケイ酸ガラス（主要成分：N₂O-B₂O₃-SiO₂）が、成形が容易で吸着効果が高く、かつ安価であることから好ましい。また、ガラス表面にTi、Au、Al、Crなどの金属薄膜を被覆して用いると、吸着効果が高くなる。フッ素化合物としては、四フッ化樹脂、四-六フッ化樹脂、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）、PFA樹脂、三フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、フッ化ビニル樹脂、フッ化黒鉛、テフロン（登録商標）などがある。

【0020】ガラス及びフッ素化合物の使用形状は、フィルタ状、繊維状、網状、球状、ペレット状、格子状、棒状、ブリーツ状などがある。一般にフィルタ状が吸着効果が大きいので好ましい。フィルタ状で用いる場合の成形法の例として、フッ素化合物樹脂をバインダとして用い、繊維状のガラス材をフィルタ状に固めて用いる方法がある。このようなフィルタ状で用いるとHCの除去性能に除塵性能が加わるのでフィルタ構成が簡素になる。従ってこのような吸着材を汚染防止装置に組み込むことは、利用分野、装置規模、装置形状によっては好ましい。このような例として、繊維状ホウケイ酸ガラスをPTFEで固めフィルタ状に加工したもの、又は繊維状ホウケイ酸ガラスをPVDFで固めフィルタ状に加工したものがある。このようなフィルタ状にすることで、HC除去の他に除塵性（比較的大粒径の粒子に効果）も加わるので好ましい。

【0021】上記において、通常のクリーンルームにおいては、上記吸着材のうち、活性炭、珪藻土、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、ガラス、フッ素化合物が吸着効果が高いのでより好ましい。これらの吸着材は、2種類以上を適宜組み合わせて使用することで効果的となる（特願平5-145073号、特開平6-324号公報）。後述するように、接触角増大に関与するHCは複数種類と考えられるので、2種類以上の吸着材を組み合わせて用いると寿命が長くなる。汚染原因HCは、本発明者らの研究ではガラスの汚染HCは主に、C₆～C₂₀の高分子量の脂肪酸、フタル酸エステル、フェノール誘導体で親水性基と疎水性基を有する高分子量のHCである。このため、通常1種類の吸着

材による捕集によっては接触角増大に関与する全てのHCを捕集するには限界があるので、吸着特性の異なる吸着材を、実験を行って適宜組み合わせて用いると効果的になると考えられる。

【0022】また、ガラスやウエハの基板の種類によって、又は基板の表面状態によってはHCの影響の程度が異なるので、利用分野、装置規模、形状、装置の使用条件、共有ガス、要求性能、経済性などにより適宜予備試験を行って、上記吸着材の中から好適な組合せを選定することができる。例えば、ガラス基板の場合の効果的な組合せを示せば、シリカゲル、モレキュラーシーブ、アルミナ、活性炭、珪藻土、合成ゼオライトの中の1つと纖維状ホウケイ酸ガラスをフッ化ビニリデン樹脂でフィルタ状に成形したものの組合せがある。また適用分野や装置のタイプによっては、吸着材に空気を通す被処理空気の脱水、除湿又は減湿を行えば吸着材の吸着性能が向上し、また寿命が延びる。そのために、電子除湿式、吸着式、吸収式、膜分離による方式など周知のものを本吸着材の前に設置することができる。例として、ペルチェ効果を利用した除湿器がある。

【0023】これらの吸着材は、その種類によってはイオン性ガスを一部吸着してしまい、長時間の使用では限界があったが、前段でイオン性ガスを除去することにより、後段の吸着材の寿命が延びた。本吸着材の容量は、イオン交換纖維に比較して小さい。従って、前段でイオン性ガスを予め除去することにより、本吸着材を有効に作用させることができる。除塵フィルタ、イオン交換纖維及びHC除去の吸着材の使用条件は、適宜に決めることができる。すなわち、これらは、使用するクリーンルーム内の汚染物質（微粒子、HC、イオン性ガス）の濃度、種類、適用装置の種類、構造、規模、要求性能、効率、経済性などによって、適宜に予備試験を行って決めることができる。本発明を適用し得る媒体は、実施例で説明する空気の他に窒素やアルゴンなど他の気体中にイオン性のガス状物質や接触角を増加させるガス状汚染物質が不純物として含まれる場合も、本発明を同様に実施できることは言うまでもない。本発明を適用し得る空間とは、上述の大気圧下の他に、加圧下、減圧下、真空下を指し、同様に実施できる。

【0024】空気中のHC成分は数百種あるいは数千種以上の成分の混合物と言われていて、このような多種類のHC成分のうち接触角の増大にどの成分がどの程度関与するのか不明である。また、基材や基板の種類やその表面状態によっても異なる。そのため、吸着材による接触角の増大を防止する機構についての詳細は不明な点が多いが、次のように考えられる。すなわち、接触角の増大に対してはHC成分のうち特に分子量の大きい物質や活性の高い物質の影響が大きいと推定されるが、多成分にわたって分布しているこれらの物質を1種類の吸着材で捕集することはできない（捕集に限界がある）。それ

に対して、特性の異なる複数の吸着材を用いることによって効果的な捕集が可能になる。また、同様に、空気中のイオン性ガスの種類は多く、どの成分がどの程度汚染に関与するか定量的には不明な点が多い。これは、基材、基板表面やガス成分の測定、評価が分析装置の検出限界のため十分に行えないためである。このため、使用条件は適宜に予備試験を行い、実験的に歩留り評価などをを行い、決めるのがよい。

【0025】

10 【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

図1は、本発明の方法を半導体製造工場におけるエアーナイフ用の供給空気の浄化に適用した例である。図1において、1はクラス1,000のクリーンルームであり、空気2が、イオン性ガスの捕集を行うイオン交換纖維3、除湿器4、接触角を増大させるガス状汚染物質（本例では主としてHC）を吸着する吸着材51と52よりなる汚染防止装置6によって、クリーンルーム1内で処理される。空気7は装置6を通過した後には、除塵されたかつイオン性ガスと接触角の増加をもたらすHCが除去された清浄な空気となっていて、ウエハ（基板）を洗浄するためのエアーナイフ装置8へ供給される。

【0026】以下、本例を詳細に説明する。クリーンルーム1に入る前の外気9は、まず、粗フィルタ10と空気調和器11で処理される。次いで空気はクリーンルーム1に入る際にHEPAフィルタ12によって除塵されて、極低濃度のHCが共存するクラス1,000の濃度の空気13となる。すなわち、主に自動車から発生する極低濃度のHCは粗フィルタ10、空気調和器11、及びHEPAフィルタ12では除去されないため、クリーンルーム1内に導入されてしまう。空気13中のHCの濃度は非メタンHCで0.8～1.2ppmである。また、外気の極低濃度アルカリ性ガス（例、アンモニア）も同様に粗フィルタ10、空気調和器11、及びHEPAフィルタ12では除去されないので、クリーンルーム1に導入されてしまう。空気13中のアンモニア濃度は20～50ppbである。

【0027】クリーンルーム1内の空気2は、水分（RH40～50%）、極低濃度のアルカリ性ガス及び極低濃度のHCを含む。先ず、アルカリ性ガスがイオン交換纖維3で、1ppb以下まで除去される。ここでのイオン交換纖維は、カチオン型である。次いで、除湿器（除湿装置）4によって水分が一定濃度以下になるように除湿される。本例の除湿器は電子除湿方式によるもので、クリーンルーム1内の上記湿度（RH40～50%）が30%以下になるように運転される。導入空気2中の水分が高い場合、次工程のシリカゲル51は水分をも吸着して性能が低下してしまうので、このように除湿器4によって予め水分の除去を行うのである。

11

【0028】除湿後の空気は、次いでHC吸着材すなわち吸着除去装置51及び52によって処理され、これにより極低濃度のHCが除去される。HC吸着材51、52は、通常大気中にある極低濃度のHCを除去するものであり、本例では粒状のシリカゲル51及び繊維状ホウケイ酸ガラスをフッ化ビニリデン樹脂をバインダとして用いてフィルタ状に成形したもの52を組み合わせて使用している。これにより、空気中の非メタンHCが0.1 ppm以下の濃度まで除去される。非メタンHCを0.1 ppm以下(全非メタンHCを0.1 ppm以下)にすることにより、接触角増加に関与する炭化水素が効果的に除去される。吸着材52は、HCの吸着除去性能に加えて除塵性能も有し、前方のシリカゲル51の周辺部から緊急時、非定常状態時に微粒子が発生した場合でも、微粒子が後方へ流出するのを防ぐ。吸着材52により、クラス1,000の入口空気2は、クラス10以下に維持される。

【0029】実施例2

図2は、実施例1における半導体製造工場のクラス1,000のクリーンルームに設置された原料、半製品、製品用のストッカ14の断面図を示す。ストッカ14には、ウエハケース15にウエハ16が置かれ、ウエハ16は微粒子、イオン性ガス、接触角の増加をもたらすHCが除去された清浄空気2-3に暴露され汚染防止されている。ストッカ14は、定期的に(ストック作業及び/又は取り出し作業)開閉されてその都度クリーンルーム内の空気が浸入する。

【0030】該開閉の直後及び開閉がない場合でも万一の内部からの汚染の発生や(例えば、ストッカした半製品からの汚染物の発生)、リークなどによる汚染の浸入に対応できるよう4時間毎にファン17が作動し、ストッカ内の空気はイオン交換繊維3、合成ゼオライト53、繊維状ホウケイ酸ガラスを四フッ化樹脂をバインダとしてフィルタ状に成形したもの52を通され、微粒子、イオン性ガス、接触角の増加をもたらすHCが除去され、ストッカ内の空気2-3は、絶えず一定の清浄度を保持している。2-1、2-2、2-3は、ファン17によるストッカ14内の空気の流れ、18はファン17からの流出物を防ぐフィルタである。本実施例において、前述実施例1と同じ番号は同じ作用を示す。実施例1、2における各構成部の順序や位置は何ら限定されることなく、適用分野、装置形状、規模、要求性能などにより適宜に決めることができる。

【0031】実施例3

図1に示した汚染防止装置を1週間連続運転し、該装置により得られた空気について、出口空気中のアンモニア濃度、出口空気にウエハを暴露し、その接触角増加防止効果を調べた。

クリーンルーム；クラス1,000、湿度40~45RH%

12

イオン性ガスの捕集・除去；イオン交換繊維(カチオン交換繊維)：繊維状のポリプロピレンに窒素中で電子線20Mradを照射し、次いでメタクリル酸グリシジルに浸漬し、グラフト重合反応を行った。反応後、亜硫酸ナトリウム水溶液でスルホン化を行った。(フィルタ部のSV: 1,000 h⁻¹)

【0032】接触角増加をもたらすガスの捕集・除去；シリカゲル(SV: 3,000 h⁻¹)及び繊維状のホウケイ酸ガラスをフッ化ビニリデン樹脂でフィルタ状に成形したもの(SV: 10,000 h⁻¹)。

除湿器；電子除湿器(Peltier effect方式)(伸栄産業(株)製)

試験条件；処理前のクリーンルーム内の非メタンHC濃度：0.8~1.0 ppm、同アンモニア濃度20~50 ppb

水分測定器；電子式温度センサ

接触角測定器；協和界面科学(株)製、CA-D型接触角計

アンモニア測定法；インドフェノール法

20 ウエハ基板の前処理；洗剤とアルコールで洗浄後、O₃発生下でUV照射(UV/O₃洗浄)。

【0033】試験結果

(1) アンモニア濃度：1週間の連続運転期間中1 ppb以下であった。尚、比較として、汚染防止装置において、イオン交換繊維のみを取り出して同様に測定したところ10~30 ppbであった。

(2) ウエハ上接触角：図3に示す。図3において、本発明の結果は-○-で示す。尚、比較として、汚染防止装置において、イオン交換繊維のみを取り外して同様に測定したものを-□-、イオン交換繊維とシリカゲル及び繊維状のホウケイ酸ガラスをフッ化ビニリデン樹脂でフィルタ状に固めた吸着材を取り外して同様に測定したものを-●-で示す。

【0034】尚、汚染防止装置の出口空気の水分濃度は、25~28%であった。↓は、接触角が検出下限(4度以下)であることを示す。上記においては、ガス状の有害物質について述べたが、適用分野、装置、要求性能などによっては本発明に、本発明者らがすでに提案した光原子を用いる微粒子除去技術を適宜に組合せることもできる〔例、特公平3-5859号、特開平4-171061号、特公平6-34941号各公報〕。

【0035】実施例4

実施例2の図2において、イオン交換繊維の充填量を変えて、ストッカ内のアンモニア濃度を変化させ、この時のウエハ上塩化アンモニウムを測定した。

クリーンルーム；クラス1,000、湿度40~45RH%

ストッカ大きさ；1 m³。

50 ウエハ；半導体製造工程における半製品(金属を被覆したもの)。

イオン性ガスの捕集・除去；

イオン交換繊維（カチオン交換繊維）： 繊維状のポリプロピレンに窒素中で電子線20Mradを照射し、次いでメタクリル酸グリジルに浸漬し、グラフト重合反応を行った。反応後、亜硫酸ナトリウムでスルホン化を行った。（フィルタ部のSV：1,000h⁻¹）

【0036】接触角増加をもたらすガスの捕集・除去；

シリカゲル（SV：3,000h⁻¹）及び繊維状のホウケイ酸ガラスをフッ化ビニリデン樹脂でフィルタ状に成*

*形したもの（SV：10,000h⁻¹）。

試験条件；処理前のクリーンルーム内の非メタンHC濃度：0.8～1.0ppm、同アンモニア濃度40～80ppb

塩化アンモニウムの測定；ウエハ上を純水で洗浄し、得られた溶液中アンモニウムイオンをインドフェノール法で測定。

【0037】試験結果を表1に示す。

【表1】

ストッカ内アンモニア濃度 (ppb)	アンモニアの検出
1	不検出
5	不検出
10	検出
20	検出
50～70	検出

なお、イオン交換繊維を用いない場合のストッカ中アンモニア濃度は50～70ppbであった。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば次のような効果を奏することができた。

(1) クリーンルームにおける気体の処理において、前段のイオン交換繊維と、後段のシリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブ、アルミナ、珪藻土、活性炭、ガラス材、フッ素化合物から選ばれた少なくとも1種類の吸着材と組合せて用いることによって、

① イオン性のガスと接触角の増加をもたらすガスの両方が同時に除去できた。得られた清浄気体を半導体や液晶など先端産業における基材や基板に暴露しておくことにより、該基材や基板の表面汚染が防止できた。

② 上記において、ガラス材とフッ素樹脂を用いると微粒子除去も同時にできた。これにより、微粒子と汚染ガスが同時に除去でき、実用性が高かった。

【0039】③ 今後、液晶、半導体分野で必要性が急増する「反応性のガス（基材や基板上へアタックするガス）が除去された安定な気体あるいは空間」が創出できた。即ち、イオン性ガスによる汚染、接触角増加をもたらす汚染のいざれもなくした気体あるいは空間ができ※

※た。

④ 後段の吸着材の寿命が延びた。

(2)(1)により、ガス状汚染物質の制御ができた。これに前記した本発明者らがすでに提案した光電子による微粒子除去を組合せることにより、微粒子とガス状汚染物質の全ての汚染物質の制御が可能となり、適用先、装置によっては有効となる。また実用性が更に向上した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の清浄気体の調製装置を設置した説明図。

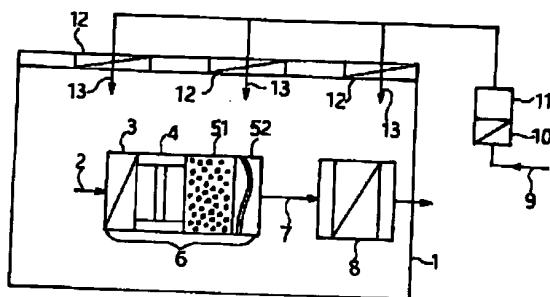
【図2】本発明の清浄気体の調製装置を設置した他の説明図。

【図3】暴露時間と接触角の関係を示すグラフ。

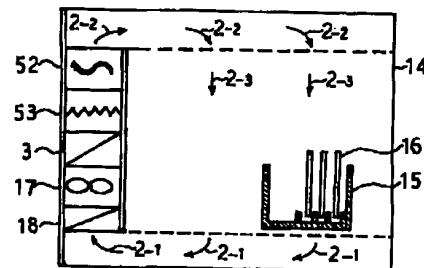
【符号の説明】

1：クリーンルーム、2：空気、3：イオン交換繊維、4：除湿器、51、52、53：吸着材、6：汚染防止装置、7：空気、8：エアーナイフ装置、9：外気、10：粗フィルタ、11：空気調和器、12：HEPAフィルタ、13：空気、14：ストッカ、15：ウエハケース、16：ウエハ、17：ファン、18：フィルタ

【図1】



【図2】



【図3】

